

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi TAKADA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE, METHOD FOR MANUFACTURING THE TONER, DEVELOPER INCLUDING THE TONER, CONTAINER CONTAINING THE TONER, AND COLOR IMAGE FORMING METHOD USING THE TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-075136	March 19, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ is submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

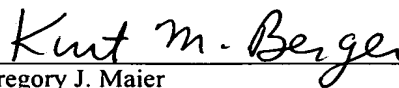
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Gregory J. Maier

Registration No. 25,599

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Kurt M. Berger, Ph.D.

Registration No. 51,461

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

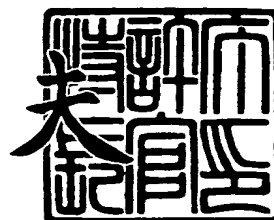
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 5 1 3 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 5 1 3 6]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 3 9 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 0207639

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 高田 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 田中 千秋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009036

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒中に活性水素と反応可能な基で 1 分子当たり 2.0 個以上変性された樹脂 (i) 及び着色剤を少なくとも含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させて得られたトナーにおいて、トナー組成分を溶解させる溶媒に該トナーを溶解させたときのトナーに対する残渣量を R (wt %) 及び着色剤のトナーにおける仕込み量を R_{ideal} (wt %) としたとき、トナー含有不溶解分 G (wt %) が以下の式 (1) を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$3 \leq G = R - R_{ideal} \leq 20 \quad (1)$$

【請求項 2】 活性水素と反応可能な基を 1 分子当たり 2.0 個以上変性された樹脂 (i) と共に、活性水素と反応可能な基で変性されていない樹脂 (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が 5/95 ~ 25/75 であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 上記樹脂 (i) がウレア結合し得る基で 1 分子当たり 2.0 個以上変性された樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 上記樹脂 (i) 及び (ii) がポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 着色剤が、変性されていない樹脂と共に予め有機溶媒又は水と共に混練することによりマスターバッチ化して添加されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 該トナー粒子の重量平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、(重量平均粒径/個数平均粒径) が $1.00 \sim 1.25$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 該トナー粒子の平均円形度が $0.940 \sim 0.995$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 上記トナーが離型剤としてワックスを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 上記トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されたトナー容器。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真法による画像形成は、米国特許第 2, 2 9 7, 6 9 1 号明細書（特許文献 1）、特公昭 4 9 - 2 3 9 1 0 号公報（特許文献 2）及び特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報（特許文献 3）などに各種の方法が記載されているように、一般には光導電性物質を用いて作成された感光体に種々の手段により電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤を用いて現像した後、該現像剤による像を必要に応じて紙などに転写し、さらに加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などによって定着して、行われるものである。

【 0 0 0 3 】

電氣的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた液体现像剤を用いる液体现像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然又は合成樹脂にカーボンブラ

ックなどの着色剤を分散して作成される乾式現像剤（以下トナーと称する）を用いる乾式現像方式があり、近年乾式現像方式が広く使用されている。乾式現像方式で用いられている定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから熱ロール定着やベルト定着といった接触加熱定着方式が広く一般に用いられている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。

【 0 0 0 4 】

しかし、耐ホットオフセット性を満たす為にはできるだけ強靱で十分な弾性をもつ超高分子量樹脂である必要があるが、低温定着性を満たす為には低エネルギーで十分な溶融粘性が求められる為ガラス転移点が高い低分子量樹脂である必要がある。これらを両立する為、様々な試みがなされてきた。特許第 2 9 8 6 8 2 0 号公報（特許文献 4）、特開 2 0 0 0 - 1 9 4 1 6 0 号公報（特許文献 5）では、結着用樹脂として、低分子量成分と高分子量成分（架橋分岐した超高分子量成分等）との 2 種類を併用する方法が試みられている。しかし、溶解性又は相溶性の点で超高分子量成分の添加量が限られたり、十分な弾性を得る程の超高分子量成分は低温定着性の阻害要因となるなど、十分に性能を両立できる方法とはいえなかった。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

米国特許第 2, 2 9 7, 6 9 1 号明細書

【特許文献 2】

特公昭 4 9 - 2 3 9 1 0 号公報

【特許文献 3】

特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報

【特許文献 4】

特許第 2 9 8 6 8 2 0 号公報

【特許文献5】

特開 2000-194160 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐オフセット性と低温定着性を両立する静電荷現像用トナーを提供することをその課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、トナー組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させて所望のトナーを作成する。すなわち、トナー組成物が溶媒中で溶解した状態で高分子量化（架橋分岐化）する為、架橋網目構造に低分子量成分が絡み合う状態となる。従って、少量の高分子量成分で十分な弾性が得られ、且つ、低分子量成分が絡み合っていることから低温定着性を阻害しないことを見だし、本発明の完成に至った。

すなわち、本発明によれば、以下に示すトナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法が提供される。

(1) 有機溶媒中に活性水素と反応可能な基で1分子当たり2.0個以上変性された樹脂(i)及び着色剤を少なくとも含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させて得られたトナーにおいて、トナー組成分を溶解させる溶媒に該トナーを溶解させたときのトナーに対する残渣量をR(wt%)及び着色剤のトナーにおける仕込み量をR_{ideal}(wt%)としたとき、トナー含有不溶解分G(wt%)が以下の式(1)を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$3 \leq G = R - R_{ideal} \leq 20 \quad (1)$$

(2) 活性水素と反応可能な基を1分子当たり2.0個以上変性された樹脂(i)と共に、活性水素と反応可能な基で変性されていない樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95～25/75であることを特徴とする(1)記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 上記樹脂 (i) がウレア結合し得る基で 1 分子当たり 2.0 個以上変性された樹脂であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 上記樹脂 (i) 及び (ii) がポリエステル系樹脂であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 着色剤が、変性されていない樹脂と共に予め有機溶媒又は水と共に混練することによりマスターバッチ化して添加されることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 該トナー粒子の重量平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、(重量平均粒径/個数平均粒径) が 1.25 以下であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 該トナー粒子の平均円形度が $0.940 \sim 0.995$ であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 上記トナーが離型剤としてワックスを含有することを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 上記トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) (1) ~ (9) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

(11) (1) ~ (10) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されたトナー容器。

(12) (1) ~ (11) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

(トナー含有不溶解分)

本発明におけるトナー不溶解分 G は以下の方法により定義される。所望のトナーを秤量し、ステンレス金網で包封する。それを所定の溶媒で約 6 時間攪拌溶出

し、乾燥後の重量からトナー残渣量を算出し、秤量したトナー重量からトナーに対する残渣量 R (wt %) を算出する。活性水素と反応可能な基で 1 分子当たり 2.0 個以上変性された樹脂 (i) 及び着色剤のトナー作成時の仕込量を R_{ideal} (wt %) として以下の式 (2) により定義される。

$$G = R - R_{ideal} \quad (2)$$

【0009】

本発明において、 G は 3 (wt %) 以上且つ 20 (wt %) 以下であるが、5 (wt %) 以上且つ 15 (wt %) 以下であることが好ましい。もし、3 (wt %) 以下である場合、十分な架橋網目構造が得られないことから低分子量成分の絡み合い少なくなり、弾性が不足する為、ホットオフセットが発生する。また、20 (wt %) 以上である場合は超高分子量成分が過剰になり低温定着性を阻害することになる。

【0010】

(変性された樹脂)

本発明に使用される樹脂は、活性水素と反応可能な基で変性できるものであれば公知の樹脂が全て使用でき、好ましくはポリオール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂などで、さらに好ましくはポリエステル系樹脂が使用できる。また、活性水素と反応可能な基は公知のものであれば全て使用でき、好ましくはイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸、酸クロリド基であるが、さらに好ましくはイソシアネート基である。従って、本発明に使用される特に好ましい樹脂としては、ウレア結合し得る基で変性されたポリエステル系樹脂 (RMPE) である。例えば、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) などが挙げられる。このプレポリマー (A) としては、ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との重縮合物で、かつ活性水素を有するポリエステルにポリイソシアネート (PIC) を反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素を含む基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。変性されたポリエステル (MPE) はその高分子成分の分子量を調節しやすく

、乾式トナー、特にオイルレス低温定着特性（定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性及び定着性）を確保するのに好都合である。

【0011】

ポリオール（PO）としては、ジオール（DIO）および3価以上のポリオール（TO）が挙げられ、DIO単独、またはDIOと少量のTOとの混合物が好ましい。ジオールとしては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1，4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（TO）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0012】

ポリカルボン酸（PC）としては、ジカルボン酸（DIC）および3価以上のポリカルボン酸（TC）が挙げられ、DIC単独、およびDICと少量のTCとの混合物が好ましい。ジカルボン酸としては、アルキレンジカルボン酸（コハク

酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸としては、炭素数 9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてポリオールと反応させてもよい。ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常、 $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。

【0013】

ポリイソシアネート (PIC) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類 ; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの ; およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

【0014】

ポリイソシアネート (PIC) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 $[NCO] / [OH]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。 $[NCO] / [OH]$ が 5 を超えると低温定着性が悪化する。

【0015】

末端にイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (PIC) 構成成分の含有量は、通常 0.5～40 重量%、好ましくは 1～30 重量%、さらに好ましくは 2～20 重量%である。0.5 重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量%を超えると低温定着性が悪化する。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の 1 分子あたりに含有するイソシアネート基は、2 個以上であるが、好ましくは、平均 2～3 個、さらに好ましくは、平均 2.01～2.5 個である。

【0016】

(架橋剤／伸長剤)

本発明で用いる架橋剤や伸長剤は公知のものが全て使用できるが、特に変性されたポリエステルに対する架橋剤や伸長剤としては、イソシアネート基等の反応性基と反応し得る活性水素化合物、好ましくはアミン類 (B) を用いることができる。アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3 価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン (4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサ

ゾリゾン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

本発明においては、前記変性されたポリエステル (MPE) は単独使用だけでなく、この MPE と共に、変性されていないポリエステル (PE) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。PE を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。PE としては、前記 UMP E 等の変性されたポリエステルに用いられたのと同様なポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも変性されたポリエステルの場合と同様である。MPE と PE は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、MPE のポリエステル成分と PE は類似の組成が好ましい。PE を含有させる場合の MPE と PE の重量比は、通常 5/95 ~ 80/20、好ましくは 5/95 ~ 30/70、さらに好ましくは 5/95 ~ 25/75、特に好ましくは 7/93 ~ 20/80 である。MPE の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。PE のピーク分子量は、通常 1000 ~ 30000、好ましくは 1500 ~ 10000、さらに好ましくは 2000 ~ 8000 である。1000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。PE の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 120、特に好ましくは 20 ~ 80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。PE の酸価は通常 1 ~ 30、好ましくは 5 ~ 20 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0017】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) は、通常 50 ~ 70℃、好ましくは 55 ~ 65℃ である。50℃ 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃ を超えると低温定着性が不十分となる。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyne/cm² となる温度 ($T_{G'}$) が、通常 100℃ 以上、好ましくは 110 ~ 200℃ である。100℃ 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性とし

ては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T_{η}) が、通常 180℃ 以下、好ましくは 90～160℃ である。180℃ を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 TG' は T_{η} より高いことが好ましい。言い換えると TG' と T_{η} の差 ($TG' - T_{\eta}$) は 0℃ 以上が好ましい。さらに好ましくは 10℃ 以上であり、特に好ましくは 20℃ 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_{η} と T_g の差は 0～100℃ が好ましい。さらに好ましくは 10～90℃ であり、特に好ましくは 20～80℃ である。

本発明のトナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

【0018】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成する。水系媒体中でプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にトナー原料の組成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成分である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加すること

もできる。

【0019】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はいが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ (加圧下)、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、プレポリマー (A) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0020】

プレポリマー (A) を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常 $50 \sim 2000$ 重量部、好ましくは $100 \sim 1000$ 重量部である。 50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。 20000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0021】

ポリエステルプレポリマー (A) からウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルを合成する工程は、水系媒体中でトナー組成分を分散する前にアミン類 (B) を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類 (B) を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合、製造されるトナー表面に優先的に変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0022】

トナー組成分が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキ

ルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0023】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグタミン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（C7～C13）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2-ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（C6～C10）-N-エチルスルホンルグタミン塩、モノパーフルオロアルキル（C6～C16）エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0024】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（ト

ーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0025】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6-C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0026】

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、ま

たはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0027】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できが、分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできる。

【0028】

さらに、トナー組成分を含む液体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香

族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0029】

伸長および／または架橋反応時間は、ポリエステルプレポリマー (A) 等の活性水素を有するプレポリマーと架橋剤や伸長剤としてのアミン類 (B) 等との組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0030】

得られた乳化分散体 (分散液) から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0031】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その

際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0032】

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時にを行うのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0033】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0034】

（着色剤）

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカ

ーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニルバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0035】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エ

チル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0036】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0037】

(離型剤)

本発明のトナーは、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネ

ート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど) ; ポリアルカノールエステル (トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど) ; ポリアルカン酸アミド (エチレンジアミンジベヘニルアミドなど) ; ポリアルキルアミド (トリメリット酸トリステアリルアミドなど) ; およびジアルキルケトン (ジステアリルケトンなど) などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常 40 ~ 160℃であり、好ましくは 50 ~ 120℃、さらに好ましくは 60 ~ 90℃である。融点が 40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より 20℃高い温度での測定値として、5 ~ 1000 c p s が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 100 c p s である。1000 c p s を超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常 0 ~ 40 重量%であり、好ましくは 3 ~ 30 重量%である。

【0038】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩 (フッ素変性 4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン 03、第四級アンモニウム塩のボントロン P-51、含金属アゾ染料のボントロン S-34、オキシナフトエ酸系金属錯体の E-82、サリチル酸系金属錯体の E-84、フェノール系縮合物の E-89 (以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP-302、TP-415 (以上、保土谷化学工業社製)、第四

級アンモニウム塩のコピーチャージ P S Y V P 2 0 3 8、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー P R、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N E G V P 2 0 3 6、コピーチャージ N X V P 4 3 4（以上、ヘキスト社製）、L R A-901、ホウ素錯体である L R-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0039】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5 重量部の範囲がよい。10 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0040】

（樹脂微粒子）

本発明で使用される樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を 2 種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0041】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0042】

（外添剤）

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0043】

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、

変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0044】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【0045】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状とその分布を有することが重要であり、平均円形度が0.90未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、粉体流動性が悪化するだけでなく、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.94～0.96のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が0.945～0.955で円形度が0.94未満の粒子が10%以下である。また、平均円形度が0.96を超える場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上及び転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【0046】

(重量平均粒径／個数平均粒径の比)

該トナーの重量平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、個数平均粒径との比が 1.25 以下、好ましくは $1.10 \sim 1.25$ である乾式トナーにより、フルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合において、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0047】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

【0048】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、重量平均粒子径／個数平均粒子径が 1.25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

【0049】

(二成分用キャリア)

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部

に対してトナー 1～10 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0050】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0051】

(有機微粒子エマルションの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩 (エレミノール RS-30 :

三洋化成工業製) 11部・スチレン138部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[微粒子分散液1]を得た。

【0052】

(水相の調製)

水990部、[微粒子分散液1]80部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(エレミノールMON-7:三洋化成工業製)40部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

【0053】

(プレポリマーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[ポリエステル1]410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。

【0054】

(ケチミンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、[ケチミン化合物1]を得た。

【0055】

(マスターバッチの合成)

水1200部、カーボンブラック(Printex 35 デクサ製)540部[DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5]、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、混合物を2本ロールを用いて150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ1]を得た。

【0056】

<実施例1>

(油相の作成)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[ポリエステル1] (官能基数2.25) 378部、合成エステルワックス (ペンタエリスリトールテトラベヘネート) 110部、CCA (サリチル酸金属錯体E-84:オリエント化学工業) 22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1] 500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。[原料溶解液1] 1324部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、顔料、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1] の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[分散液1]を得た。

【0057】

(乳化⇒脱溶剤)

[分散液1] 664部、[プレポリマー1] を100部、[ケチミン化合物1] 4.2部を容器に入れ、TKホモミキサー (特殊機化製) で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1] を投入し、30℃で8時間脱溶剤した。

【0058】

(洗浄⇒乾燥)

[乳化スラリー1] 100部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合 (回転数12,000rpmで10分間) した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、超音波振動を付与してTKホモミキサーで混合 (回転数12,000rpmで30分間

）した後、減圧濾過した。この超音波アルカリ洗浄を再度行った（超音波アルカリ洗浄 2 回）。

③：②の濾過ケーキに 10%塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水 300 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過する操作を 2 回行い〔濾過ケーキ 1〕を得た。〔濾過ケーキ 1〕を循環乾燥機にて 45℃で 48 時間乾燥し、目開き 75 μ m メッシュで篩い、トナー粒子 100 部に疎水性シリカ 0.5 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して、〔トナー 1〕を得た。

【0059】

<実施例 2>

<実施例 1>における〔プレポリマー 1〕100 部を 80 部に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔トナー 2〕を得た。

【0060】

<実施例 3>

<実施例 1>における〔ポリエステル 1〕（官能基数 2.25）を〔ポリエステル 2〕（官能基数 3.31）に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔トナー 3〕を得た。

【0061】

<実施例 4>

<実施例 1>における〔ポリエステル 1〕（官能基数 2.25）100 部を〔ポリエステル 2〕（官能基数 3.31）80 部に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔トナー 4〕を得た。

【0062】

<実施例 5>

<実施例 1>における〔マスターバッチ 1〕500 部、酢酸エチル 500 部をカーボンブラック（Printex 35 デクサ製）200 部、酢酸エチル 800 部に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔トナー 5〕を得た。

【0063】

<実施例 6>

<実施例 1>の（乳化⇒脱溶剤）工程における、TKホモミキサーで回転数 13,000rpmで20分間混合するところを回転数 5,000rpmで10分間に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔トナー 6〕を得た。

【0064】

<実施例 7>

<実施例 1>の（乳化⇒脱溶剤）工程における、30℃で8時間脱溶剤するところを45℃で2時間脱に変わる以外は<実施例 1>と同様の方法により〔トナー 7〕を得た。

【0065】

<比較例 1>

<実施例 1>における〔プレポリマー 1〕100部を15部に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔比較トナー 1〕を得た。

【0066】

<比較例 2>

<実施例 1>における〔プレポリマー 1〕100部を170部に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔比較トナー 2〕を得た。

【0067】

<比較例 3>

<実施例 1>における〔ポリエステル 1〕（官能基数 2.25）を〔ポリエステル 3〕（官能基数 1.67）に変える以外は<実施例 1>と同様の方法により〔比較トナー 3〕を得た。

得られたトナー 100部に疎水性シリカ 0.7部と、疎水化酸化チタン 0.3部をヘンシェルミキサーにて混合した。外添剤処理を施したトナー 5重量%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が40 μ mの銅-亜鉛フェライトキャリア 95重量%からなる現像剤を調製した。

【0068】

（評価項目）

(a) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A I I」を用い、アパーチャー径 $100\mu\text{m}$ で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0069】

(b) 円形度

フロー式粒子像分析装置 F P I A - 1000 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 $100\sim 150\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を $0.1\sim 0.5\text{ml}$ 加え、更に測定試料を $0.1\sim 0.5\text{g}$ 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行ない、分散液濃度を $3000\sim 1$ 万個/ μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0070】

(c) 定着性

リコー製 i m a g i o N e o 450 を用いて、複写紙 (TYPE 6000 < 70W>、リコー社製) に付着量が $1.0\pm 0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ のベタ画像を作成し、以下の定着条件で定着ローラの温度を変化させ、コールドオフセット温度 (定着下限温度) とホットオフセット温度 (耐ホットオフセット温度) を測定した。

定着機線速 : $180\pm 2\text{mm}/\text{sec}$

定着ニップ幅 : $10\pm 1\text{mm}$

各特性評価の基準は以下のとおりである。

①低温定着性 (5段階評価)

- ◎ : 130°C 未満
- : $130\sim 140^\circ\text{C}$
- △ : $140\sim 150^\circ\text{C}$
- × : $150\sim 160^\circ\text{C}$
- ×× : 160°C 以上

②ホットオフセット性（５段階評価）

- ◎ ：201℃以上
- ：200～191℃
- △ ：190～181℃
- × ：180～171℃
- ××：170℃以下

【0071】

（d）画像粒状性

単色で写真画像の出力を行い、粒状性の度合を目視にて評価した。評価基準は以下のとおりとした。

- ◎：非常に良好なレベル
- ：良好なレベル
- △：実用上は問題のないレベル
- ×：実用上問題があるレベル

【0072】

（e）凝集度

測定装置は、ホソカワミクロン社（製）のパウダーテスターを使用し振動台の上に次の手順で附属部品をセットする。

- （イ）バイブロシュート
- （ロ）パッキン
- （ハ）スペースリング
- （ニ）フルイ（３種類）上＞中＞下
- （ホ）オサエバー

次にノブナットで固定し、振動台を作動させる。測定条件は次の通りである。

フルイ目開き（上）	75 μ m
フルイ目開き（中）	45 μ m
フルイ目開き（下）	22 μ m
振巾目盛	1 mm
試料採取量	10 g

振動時間 30秒

測定後、次の計算から凝集度を求める。

【数1】

$$\frac{\text{上段のフルイに残った粉体重量}}{\text{試料採取量}} \times 100 \quad \cdots (a)$$

$$\frac{\text{中段のフルイに残った粉体重量}}{\text{試料採取量}} \times 100 \times 3/5 \quad \cdots (b)$$

$$\frac{\text{下段のフルイに残った粉体重量}}{\text{試料採取量}} \times 100 \times 1/5 \quad \cdots (c)$$

【0073】

上記3つの計算値の合計をもって凝集度(%)とする。すなわち、

$$\text{凝集値}(\%) = (a) + (b) + (c)。$$

評価結果を以下に示す。

【0074】

【表1】

	G	定着特性		粒径			円形度	粒状性	凝集度
		定着下限 温度 (℃)	ホットオフセット 発生温度 (℃)	重量 平均径 (μm)	個数 平均径 (μm)	重量/ 個数平均径			
実施例1	12	○	○	5.1	4.2	1.21	0.986	○	7.5
実施例2	8	○	○	5.2	4.5	1.16	0.979	◎	8.1
実施例3	18	△	○	6.0	5.0	1.20	0.970	○	8.2
実施例4	16	○	○	4.8	4.2	1.14	0.981	◎	7.2
実施例5	9	○	○	6.9	5.9	1.17	0.972	○	8.2
実施例6	8	○	○	8.2	5.9	1.39	0.962	×	8.3
実施例7	9	○	○	6.8	5.6	1.21	0.911	○	18.1
比較例1	2	○	×	4.9	4.3	1.14	0.985	◎	7.3
比較例2	29	×	○	5.5	4.8	1.15	0.974	◎	8.2
比較例3	-2	○	×	5.3	4.5	1.18	0.990	○	6.9

【0075】

【発明の効果】

本発明によれば、良好な低温定着性を満足し、且つ十分な耐ホットオフセット性を発揮する静電荷像現像用トナーが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐オフセット性と低温定着性を両立する静電荷現像用トナーを提供する。

【解決手段】 有機溶媒中に活性水素と反応可能な基で 1 分子当たり 2. 0 個以上変性された樹脂 (i) 及び着色剤を少なくとも含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させて得られたトナーにおいて、トナー組成分を溶解させる溶媒に該トナーを溶解させたときのトナーに対する残渣量を R (w t %) 及び着色剤のトナーにおける仕込み量を R i d e a l (w t %) としたとき、トナー含有不溶解分 G (w t %) が以下の式 (1) を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$3 \leq G = R - R_{i d e a l} \leq 20 \quad (1)$$

【選択図】 なし

特願 2003-075136

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー